(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0045524
(43) 공개일자 2013년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/02 (2006.01) *C07D 403/10* (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0109782
(22) 출원일자 2011년10월26일
심사청구일자 2011년10월26일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김종승
경기도 성남시 분당구 내정로 186, 롯데아파트 130동 2402호 (수내동, 파크타운)
이민희
서울특별시 성북구 보문로26길 83-7 (안암동1가)
(74) 대리인
특허법인충현

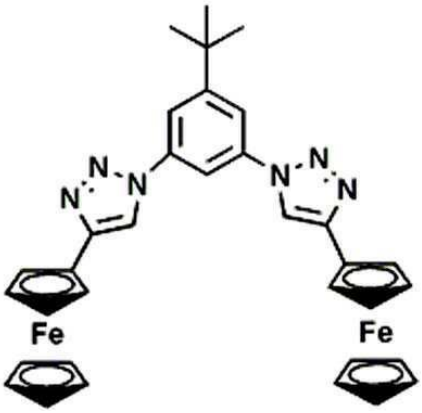
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체 및 그 제조방법**

(57) 요 약

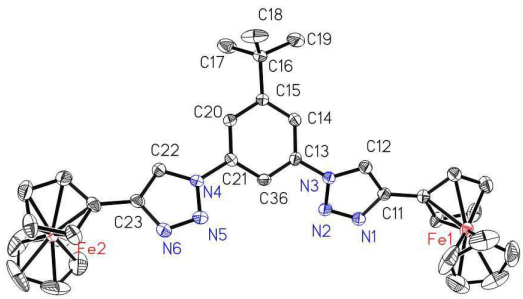
본 발명은 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 화학식 1의 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체 및 그 제조방법에 관한 것이다:

<화학식 1>



본 발명에 따른 아릴-트리아졸 유도체는 포스페이트 이온에 대해서 높은 친화도 및 선택성을 나타내면서도 포스페이트 이온 결합시에 우수한 전기화학적 응답특성을 나타므로, 포스페이트 이온의 검출을 위한 우수한 수용체로 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

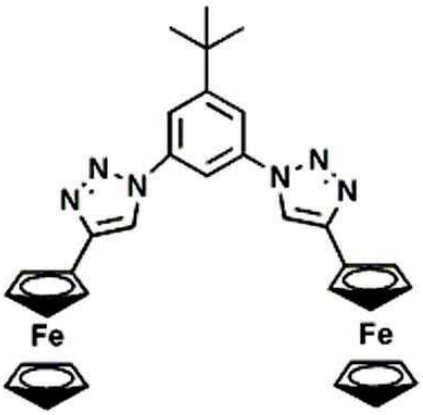
과제고유번호	20090081566
부처명	한국과학재단
연구사업명	리더연구자지원_창의연구
연구과제명	화학도시미터를 이용한 발광센서 기술 개발
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2009.04.01 ~ 2010.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1의 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체:

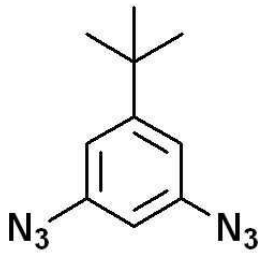
<화학식 1>



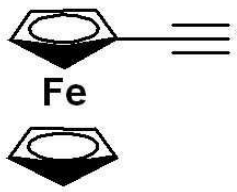
청구항 2

화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 커플링 반응시킴으로써 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체의 제조방법:

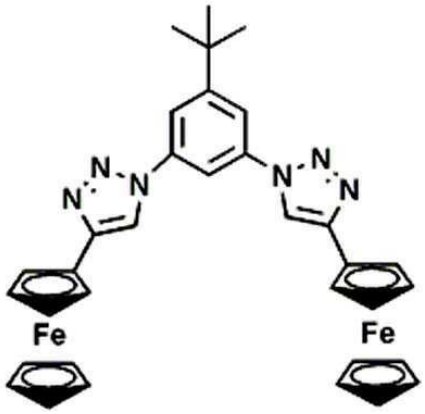
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 1>



청구항 3

제2항에 있어서, 상기 커플링 반응은 $(EtO)_3P \cdot CuI$를 촉매로 사용하여 환류 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 음이온은 다양한 화학적, 생물학적 과정에서 중요한 역할을 하므로, 음이온 특이적인 수용체의 개발이 활발히 연구되었다. 특히, 포스페이트 이온 및 그 유도체 (예컨대, 파이로포스페이트)의 결합은 생체 내에서의 신호전달 및 에너지 저장뿐 아니라 비료의 사용에 따른 수자원의 부영양화에도 영향을 미치므로, 이와 관련하여 중요한 의미를 갖는다. 현재까지, 중성 또는 양이온성 NH 수소결합 공여기 (예컨대, 피롤, 인돌, 암모늄, 구아니디늄, 유레아, 티오유레아 및 아미드) 또는 양이온성 CH 수소결합 공여 모티프 (예컨대, 이미다졸륨 및 트리아졸륨)를 갖는 다수의 합성 수용체가 보고되었다 ((a) Sessler, J. L.; Gale, P. A.; Cho, W.-S. *Anion Receptor Chemistry*; RSC Publishing: Cambridge, U.K., 2006. (b) Kim, S.-K.; Lee, D.-H.; Hong, J.-I.; Yoon, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 23-31. (c) Yoon, J.; Kim, S. K.; Singh, N. J.; Kim, K. S. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 355-360). 그러나, 포스페이트 음이온의 인식을 위한, 순수한 중성 CH 수소결합 공여체를 갖는 수용체는 아직 보고된 바 없다.

[0003] 최근, 음이온 배위반응에서 이중 치환된 아릴-1,2,3-트리아졸의 역할이 관심을 받고 있는데, 그 이유는 1,2,3-트리아졸 고리가 비교적 높은 극성 (쌍극자 모멘트 = ~5D)을 가지고 C5-H 결합이 효과적인 C-H···X^- 수소결합을 위한 전기양성 부위이기 때문이다. 이와 관련하여, 거대고리 ((a) Li, Y.; Flood, A. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2649-2652. (b) Li, Y.; Pink, M.; Karty, J. A.; Flood, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17293-17295. (c) Li, Y.; Flood, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12111-12122. (d) Hua, Y.; Ramabhadran, R. O.; Uduehi, E. O.; Karty, J. A.; Raghavachari, K.; Flood, A. H. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 312-321), 폴다머 ((a) Juwarker, H.; Lenhardt, J. M.; Pham, D. M.; Craig, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3740-3743. (b) Meudtner, R. M.; Hecht, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4926-4930. (c) Hua, Y.; Flood, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12838-12840. (d) Wang, Y.; Bie, F.; Jiang, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3630-3633), 및 짧고 유연한 올리고머 ((a) Lee, S.; Hua, Y.; Park, H.; Flood, A. H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2100-2102. (b) Juwarker, H.; Lenhardt, J. M.; Castillo, J. C.; Craig, S. L. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8924-8934)를 포함하는 아릴-트리아졸계 수용체들이 제조되었으며, 다른 음이온에 비해 클로라이드 이온에 대하여 높은 친화성과 선택성을 가지는 것으로 확인되었다. 또한, 포스페이트 음이온에 대한 결합능력을 가지는, 1,2,3-트리아졸이 결합된 덴드리머 ((a) Camponovo, J.; Ruiz, J.; Cloutet, E.; Astruc, D. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2990-3002. (b) Djeda, R.; Rapakousiou, A.; Liang, L.; Guidolin, N.;

Ruiz, J.; Astruc, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8152-8156. (c) Ornelas, C.; Aranzaes, J. R.; Cloutet, E.; Alves, S.; Astruc, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 872-877)와 다른 트리아졸을 함유하는 분자 ((a) Romero, T.; Caballero, A.; Taraga, A.; Molina, P. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3466-3469. (b) Sessler, J. L.; Cai, J.; Gong, H.-Y.; Yang, X.; Arambula, J. F.; Hay, B. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14058-14060)도 보고되었다.

[0004] 실제 응용면에서 볼 때, 좋은 수용체는 검출이 용이한 광학 및/또는 전기화학 신호를 발생해야 하고 주어진 게스트 화합물과 결합하였을 때 그 신호가 확연히 변하여야 한다. 이러한 점에서, 페로센 (ferrocene) 분자를 이용한 전기화학적 감지시스템은 매우 매력적이다. 페로센은 낮은 전위 (0.5V v.s. 포화 칼로멜 전극)에서 1-전자 산화반응을 하는 경우에는 강한 π-공여 능력과 우수한 가역성으로 인해 전기화학 응답특성이 우수하다. 음이온 검출을 위한 일부 페로센계 수용체는 표적이온을 가하였을 때 페로센/페로세늄 산화환원쌍의 산화환원 전위가 음극 쪽으로 이동한다고 보고되었다 ((a) Beer, P. D.; Hayes, E. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 167-189. (b) Beer, P. D.; Bayly, S. R. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *255*, 125-162. (c) Molina, P; Taraga, A.; Caballero, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3401-3417. (d) Cao, Q.-Y.; Lee, M. H.; Zhang, J. F.; Ren, W. X.; Kim, J. S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2786-2789). 이때, 착화합물 형성에 따른 전기화학적 전위 이동 ($\Delta E_{1/2}$)의 크기로부터 산화환원 중심의 교란을 정량적으로 측정할 수 있다.

[0005] 종래기술로서, 대한민국 등록특허공보 제10-941679호는 포스페이트기를 선택적으로 검출하는 형광 프로브의 제조방법을 개시하고 있으며, 개시된 화합물은 벤질 및 나프탈렌, 안트라센 구조를 지닌 디피리딘 유도체들을 금속 이온과 배위시키는 것을 포함한다. 또한, 상기 언급된 Romero 등에 의한 논문 (Romero, T.; Caballero, A.; Taraga, A.; Molina, P. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3466-3469)에서도 음이온 검출을 위해서 트리아졸 양이온을 사용하고, 듀얼 신호 화학 프로브로서 페로센과 파이렌 구조를 함유하는 포스페이트 음이온의 인식을 위한 수용체를 개시하고 있으나, 일반적인 아릴-트리아졸 화합물이 가지는 문제점, 즉, 포스페이트기 이외에도 Cl^- 이온에 대해서도 수용체로 작용한다는 문제점을 지니고 있다.

[0006] 따라서, 포스페이트 음이온에 대해서 높은 선택성을 보이면서도, 전기화학 응답특성이 우수한 새로운 수용체의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

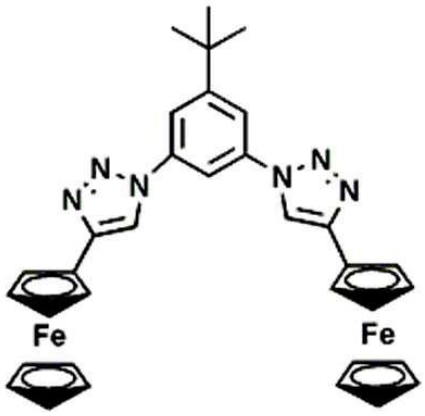
[0007] 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는, 다른 표적에 비해서 포스페이트 이온에 대해서 높은 친화도 및 선택성을 나타내면서도 포스페이트 이온 결합시에 우수한 전기화학적 응답특성을 나타낼 수 있는, 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 아릴-트리아졸 유도체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 화학식 1의 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체를 제공한다:

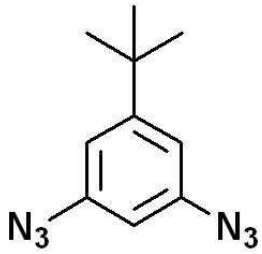
화학식 1

[0010] 

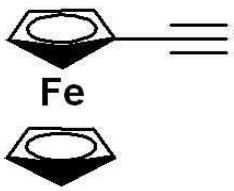
[0011] 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0012] 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 커플링 반응시킴으로써 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체의 제조방법을 제공한다:

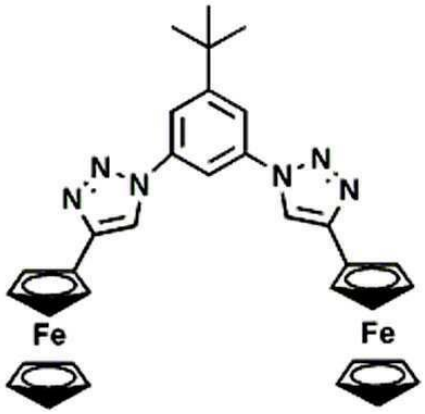
화학식 2

[0013] 

화학식 3

[0014] 

[0015] <화학식 1>

[0016] 

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 커플링 반응은 $(EtO)_3P \cdot CuI$를 촉매로 사용하여 환류 조건 하에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 아릴-트리아졸 유도체는 포스페이트 이온에 대해서 높은 친화도 및 선택성을 나타내면서도 포스페이트 이온 결합시에 우수한 전기화학적 응답특성을 나타므로, 포스페이트 이온의 검출을 위한 우수한 수용체로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 화합물 1의 X선 결정 구조를 도시한 도면이다.

도 2a 및 2b는 다양한 양의 $H_2PO_4^-$를 화합물 1에 가한 경우의 CV 적정곡선 및 DPV 적정곡선을 도시한 도면이다.

도 3a 및 3b는 다양한 양의 $HP_2O_7^{3-}$를 화합물 1에 가한 경우의 CV 적정곡선 및 DPV 적정곡선을 도시한 도면이다.

도 4는 다양한 양의 Cl^-, $H_2PO_4^-$ 및 $HP_2O_7^{3-}$에 대하여 CD_2Cl_2 용액 내에서 화합물 1의 ^1H NMR 적정을 수행하고, 그 부분적 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

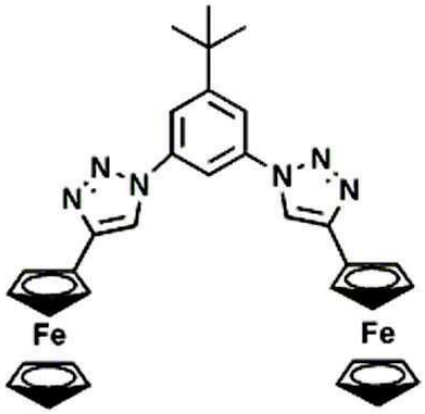
도 5는 Cl^-, $HP_2O_7^{3-}$ 및 H_2PO_4-의 첨가에 따른 화합물 1의 H_a의 화학적 이동을 도시한 그래프이다.

도 6a 및 6b는 화합물 $1 \cdot Cl^-$ 복합체 (6a) 및 화합물 $1 \cdot H_2PO_4^-$ 복합체 (6b)에 대한 최적화된 구조를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 하기 화학식 1의 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체를 제공한다:

[0021] <화학식 1>

[0022] 

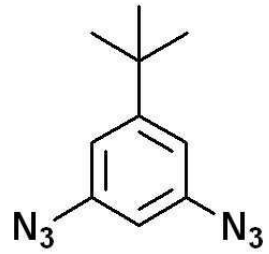
[0023] 본 발명자들은 아릴-트리아졸과 음이온 사이의 강한 C-H···X^- 상호작용과 페로센의 전기화학적 특성을 고려할 때, 아릴-트리아졸에 페로세닐기를 도입함으로써 수용체의 전기화학 신호의 변화로부터 음이온에 대한 결합 친화도를 검출할 수 있는 새로운 전기화학 센서를 제작할 수 있다는 사실에 기반하여 본 발명을 도출하였다. 본 발명자들은 이를 위하여 상기 화학식 1을 갖는 페로센을 포함하는 아릴-트리아졸 유도체를 합성하였다.

[0024] 본 발명에 따른 아릴-트리아졸 유도체는, 포스페이트 이온에 대해서 매우 높은 선택성을 갖는다. 본 발명에 따른 화합물의 포스페이트 이온 결합 능력을, 후술하는 바와 같이, 기질에 따른 전기화학적 신호 변화 (순환 전압전류법 (Cyclic Voltammetry, CV) 및 펄스차이 전압전류법 (Differential Pulse Voltammetry, DPV))와 ^{1}H NMR 스펙트럼을 통해 조사하였으며, 또한, 결합 메커니즘을 밀도 함수 이론 (Density Functional Theory, DFT)에 의해서 계산하였다.

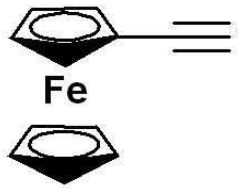
[0025] 연구 결과, 본 발명에 따른 화합물 1은 트리아졸 C-H, 벤젠 C-H 및 페로센 C-H가 모두 C-H···O 수소결합에 참여하여, 순환 전압전류법 및 펄스차이 전압전류법에서 음극 이동을 발생시키고, ^{1}H NMR에서 화학적 이동을 일으키므로, 포스페이트 음이온을 선택적으로 인식할 수 있음을 확인하였다. 이와는 대조적으로, Cl^- 이온과의 결합의 경우, 화합물 1의 페로센 CH는 수소결합에 참여하지 않으므로, CV에서 변화를 일으키지 않는다. 또한, DFT 계산 결과와 ^{1}H NMR 실험결과도 화합물 1이 포스페이트 이온 및 Cl^- 이온과 서로 다르게 수소 결합한다는 것을 분명히 확인할 수 있었다.

[0026] 본 발명은 또한 하기 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 커플링 반응시킴으로써 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 포스페이트 이온의 전기화학적 검출을 위한 아릴-트리아졸 유도체의 제조방법을 제공한다:

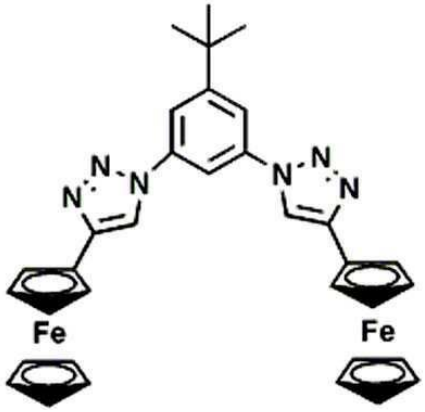
[0027] <화학식 2>

[0028] 

[0029] <화학식 3>

[0030] 

[0031] <화학식 1>

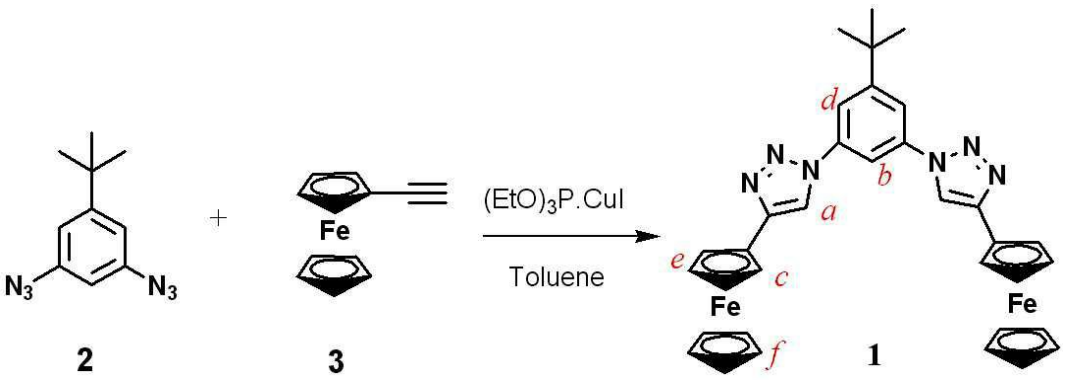
[0032] 

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 커플링 반응은 $(EtO)_3P \cdot CuI$를 촉매로 사용하여 환류 조건 하에서 수행될 수 있다. 상기 반응은, 질소 조건 하에서, 상기 화합물 2와 화합물 3을 유기 용매 중에 용해시킨 후, 교반하고, 적당한 촉매를 첨가하여 환류반응시킴으로써 수행될 수 있다. 반응 완료 후에는 조생성물을 정제하여 본 발명에 따른 화합물 1을 얻을 수 있다. 한편, 상기 화합물 2 (Cao, Q.-Y.; Lu, X.; Li, Z.-H.; Zhou, L.; Yang, Z.-Y.; Liu, J.-H. *J. Organometal. Chem.* **2010**, *695*, 1323-1327) 및 화합물 3 (Li, Y.; Flood, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2649-2652)은 공지의 방법에 의해서 합성될 수 있다.

[0034] 바람직하게는, 상기 커플링 반응의 촉매는, 예를 들어 $(EtO)_3P \cdot CuI$일 수 있다.

[0035] 참고로, 하기 반응식 1에는 화학식 2 및 화학식 3의 화합물로부터, 화학식 1의 화합물을 제조하는 예시적인 개략 반응도를 나타내었다.

[0036] [반응식 1]

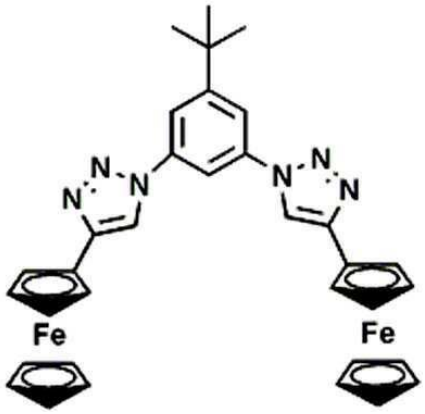
[0037] 

[0038] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세하게 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니며, 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 서술된 것이다.

[0039] 제조예. 본 발명에 따른 아릴-트리아졸 유도체의 제조

[0040] 하기 제조예에 따라서 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 제조하였다.

[0041] <화학식 1>

[0042] 

[0043] 질소 조건 하에서, 30 mL 건조 톨루엔 중의 상기 화학식 2를 갖는 3,5-디아지도-1-터트-부틸벤젠 (230 mg, 1.1 mmol), 상기 화학식 3을 갖는 에티닐페로센 (230 mg, 1.1 mmol) 및 $(EtO)_3P \cdot CuI$ (36 mg, 0.1mmol)의 혼합 용액을 환류시키며 45분 동안 교반하였다. 용매를 진공증발에 의해서 제거하고, 조생성물을 컬럼 크로마토그래피 (CH_2Cl_2/MeOH, 98:2)에 의해서 정제하여, 화합물 1을 오렌지색 고체로서 수득하였다 (230 mg, 72%). 1,2,3-트리아졸 고리의 형성은 ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 사용)에 의해 확인하였는데, 트리아졸-*H*의 일중항 시그널이 8.01 ppm에서 나타났다. 또한, 페로센 특유의 유리된 Cp 피크가 4.15 ppm에서 관찰되었으며, 치환된 사이클로펜타다이에닐기의 α 및 β 양성자 피크가 4.83 ppm과 4.38 ppm에서 나타났다.

[0044] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 8.03 (t, 1 H, J = 2.0 Hz), 8.01 (s, 2 H), 7.68 (s, 2 H), 4.83 (t, 4 H, J = 1.8 Hz), 4.38 (t, 4 H, J = 1.8 Hz), 4.15 (s, 10 H), 1.49 (s, 9 H). ^{13}C NMR (CDC13, 100 MHz): 155.9, 148.4, 138.1, 119.1, 117.4, 116.8, 74.8, 69.9, 69.2, 67.1, 35.9, 31.4 ppm. ESI-MS (ES+) m/z = 636.8.

[0045] 한편, 화합물 1의 X선 결정구조를 분석하기 위해서, 상기 과정에서 얻어진 생성물을 헥산에서 CH_2Cl_2 용액으로 느리게 확산시켜 화합물 1에 대한 단결정을 얻었다. 도 1에는 화합물 1의 X선 결정 구조를 도시하였다 (도면의 명확성을 위해서 수소 원자들은 생략). 고체 상태에서, 화합물 1은 다른 히드록시기 치환된 아릴-트리아졸에서 관찰되는 *anti-anti* 구조가 아닌, *syn-syn* 구조를 나타내었다. 또한, 두 트리아졸 고리는 부가된 페닐 고리 쪽으로 약간 꼬여 있었으며, 이면각은 각각 34.9(2)°와 24.0(2)°이었다.

[0046] 실시예 2. 음이온 결합 반응

[0047] 테트라부틸암모늄 염 (TBA^+) 형태의, 다양한 음이온 (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, PF_6^-, ClO_4^-, HSO_4^-, CH_3COO^-, $H_2PO_4^-$ 및 $HP_2O_7^{3-}$)에 대한 화합물 1의 반응성을 0.1M $TBAPF_6$를 지지 전해질로 포함하는 CH_2Cl_2 용액 내에서 순환 전압전류법과 펄스차이 전압전류법에 의해 조사하였다. 미결합 화합물 1은 반파전위 ($E_{1/2}$) 값이 200 mV (*vs.* $Ag/AgNO_3$ 대비)인 가역적인 일전자 산화환원파를 보였다. 2.0 당량의 다양한 음이온을 가했을 때, 화합물 1은 $H_2PO_4^-$ 및 $HP_2O_7^{3-}$에 대해서만, 음극 쪽으로의 이동 (cathodic shift, $\Delta E_{1/2}$)이 각각 약 -200 mV와 약 -180 mV인 전기화학 신호를 나타내었는데, 이는 명백히 음이온과 화합물 1의 착화합물 형성에 의한 것이다. 구체적으로는, 음이온의 전자밀도가 페로세닐 중심 쪽으로 이동함에 따라, 화합물 1의 페로센기가 더 쉽게 페로세늄 이온으로 산화되는 것으로 판단된다.

[0048] 다양한 양의 $H_2PO_4^-$를 화합물 1 (0.2 mM)에 가한 경우의 CV 및 DPV 분석결과를 도 2a 및 2b에 도시하였다. 도 2a에서, 검정색 곡선은 화합물 1을, 적색 곡선은 화합물 1 + 0.6 당량 $H_2PO_4^-$을, 녹색 곡선은 화합물 1 + 1.0 당량 $H_2PO_4^-$을, 청색 곡선은 화합물 1 + 1.8 당량 $H_2PO_4^-$을 나타내며, 참조 전극으로는 $Ag/AgNO_3$를, 보조 전해질로

는 [*n*-Bu_4N]PF_6 (0.1 M)을, 스캔 속도는 100 mV S^{-1}를 사용하였다. 또한 도 2b에서, 검정색 곡선은 화합물 1을, 적색 곡선은 화합물 1 + 0.4 당량 $H_2PO_4^-$을, 녹색 곡선은 화합물 1 + 0.8 당량 $H_2PO_4^-$을, 청색 곡선은 화합물 1 + 1.0 당량 $H_2PO_4^-$을, 하늘색 곡선은 화합물 1 + 1.4 당량 $H_2PO_4^-$을, 분홍색 곡선은 화합물 1 + 1.8 당량 $H_2PO_4^-$을 나타내며, 참조 전극으로는 $Ag/AgNO_3$를, 보조 전해질로는 [*n*-Bu_4N]PF_6 (0.1 M)을, 스캔 속도는 100 mV S^{-1}를 사용하였다.

[0049] 도 2a 및 2b를 참조하면, $H_2PO_4^-$를 화합물 1에 가한 경우에, 화합물 1의 산화환원 전위는 200 mV에서의 원래의 산화환원 전위가 감소하고 동시에 40 mV의 새로운 산화환원 전위가 증가하는 '이중 파동성 (two wave behavior)'을 나타내는데, 이는 명백히 용액 내에서 화합물 1과 $H_2PO_4^-$가 착화합물을 형성함에 따른 것으로 보인다. 산화환원 피크의 이러한 이동은 약 2.0 당량의 $H_2PO_4^-$에서 최대값을 나타내었다. 화합물 1의 이러한 '이중 파동성'은 $HP_2O_7^{3-}$를 가한 경우에도 동일한 감도로 관찰되었다 (도 3a 및 3b 참조; 도 3a에서 각 곡선별 $HP_2O_7^{3-}$의 당량은 도 2a의 경우와 동일하며, 도 3b에서 각 곡선별 $HP_2O_7^{3-}$의 당량은 도 2b의 경우와 동일하고, 참조 전극, 보조 전해질 및 스캔 속도 역시 동일한 조건 하에서 수행하였다).

[0050] 한편, 일반적인 아릴-트리아졸 화합물이 타 음이온에 비해서 Cl^- 이온에 대해 선택적인 수용체로 작용하는 데 반해서, 화합물 1은 Cl^- 이온에 대한 전기화학적 검출능력이 거의 없다는 점에도 주목할 필요가 있다. 이러한 예상 밖의 현상을 분명히 이해하기 위해서, 다양한 양의 Cl^-, $H_2PO_4^-$ 및 $HP_2O_7^{3-}$에 대하여 CD_2Cl_2 용액 내에서 화합물 1의 ^1H NMR 적정 (CD_2Cl_2, 8 mM)을 수행하였다 (도 4 참조). 전기화학 반응과는 대조적으로, 화합물 1을 Cl^- 이온으로 적정하였을 때 트리아졸의 양성자 (H_a)와 내부공간 아릴의 양성자 (H_b)의 피크가 큰 화학적 이동을 나타냈는데, 이것은 Cl^- 이온과의 강한 수소결합 때문이다. 70 당량의 Cl^- 이온을 가하였을 때, H_a의 피크는 8.09 ppm에서 9.69 ppm으로 크게 다운필드 이동하였고, H_b 피크 역시 8.09 ppm에서 8.73으로 크게 다운필드 이동하였다. H_a 피크의 화학적 이동으로부터 얻어진 적정 곡선을, EQNMR을 사용하여 프로그래밍한 결과, 종래 문헌의 보고 ((a) Lee, S.; Hua, Y.; Park, H.; Flood, A. H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2100-2102. (b) Juwarker, H.; Lenhardt, J. M.; Castillo, J. C.; Craig, S. L. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8924-8934)와 유사하게, 결합상수가 62.0 M^{-1}인 1:1 결합모드가 얻어졌다 (도 4 및 5 참조). 또한, $H_2PO_4^-$ 또는 $HP_2O_7^{3-}$의 화합물 1에 대한 적정의 경우에도 H_a 및 H_b 피크가 상당한 이동을 보여, 이들 양성자 역시 리간드-음이온 결합에 참여할 수 있음을 확인시켜 주었다. 사이클로펜타디에닐 고리의 α 양성자 (H_c) 피크 역시 $H_2PO_4^-$ 및 $HP_2O_7^{3-}$를 첨가해 주는 경우에, 각각 0.17 ppm과 0.1 ppm의 다운필드 이동을 보였다. 이들 양성자의 피크는 Cl^-에 거의 영향을 받지 않으므로 (70 당량의 Cl^-를 가했을 때 $\Delta\delta$ = 0.05 ppm), H_c는 $H_2PO_4^-$ 또는 $HP_2O_7^{3-}$ 음이온의 경우와는 달리, Cl^-와 수소결합을 형성하지 않는 것으로 판단된다. 예상한 대로, 페로센기와 Cl^- 이온이 직접 접촉하지 않으므로 Cl^-로부터 화합물 1의 페로센기로의 전하이동은 매우 작았으며, 결과적으로 화합물 1은 Cl^-에 대한 전기화학적 검출 능력을 거의 보이지 않았다.

[0051] 도 5에는 각각 Cl^-, $H_2PO_4^-$ 및 $HP_2O_7^{3-}$의 첨가에 따른 화합물 1의 H_a의 화학적 이동을 도시하였다. 그러므로, 도 5를 참조하여 화합물 1의 결합 친화도를 순서대로 나타내면 $Cl^- > HP_2O_7^{3-} > H_2PO_4^-$가 된다. 이러한 선택성에도 불구하고, 화합물 1이 Cl^- 이온에 대해서 전기화학적인 반응을 보이지 않는 이유는 화합물 1의 페로센기가 포스페이트 및 파이로포스페이트와는 수소결합을 하는 반면, Cl^-와의 수소결합에는 참여하지 않기 때문으로 판단된다. 이러한 점은 NMR 실험결과 및 DFT 계산결과 (하기 참조)와도 잘 일치한다

[0052] 실시예 3. 밀도 함수 이론 (Density Functional Theory, DFT)

[0053] 음이온들 ($H_2PO_4^-$ 및 Cl^-)과 화합물 1 사이의 결합모드를 이해하기 위하여 DFT 계산을 수행하였다. 도 6a 및 6b는 화합물 1·Cl^- 복합체 (6a) 및 화합물 1·$H_2PO_4^-$ 복합체 (6b)에 대한 최적화된 구조를 도시하였다. 음이온이 존재하는 경우, 화합물 1은 *syn-syn* 구조에 비해 *anti-anti* 구조를 선호하여, C(아릴)-N(트리아졸) 결합이 회전하면서 음이온이 수용될 수 있는 전기양성적 공동 (cavity)를 형성하는데, 이는 1,2,3-트리아졸의 C-H 양성자들과 내부 공동의 아릴 양성자들이 동시에 결합에 참여하여 음이온을 포획할 수 있기 때문이다. 또한, *anti-anti* 구조는 *syn-syn* 구조에 비해 0.48 Kcal/mole (기체 상태에서)만큼 열역학적으로 더 안정하다. D-H···A 수소 결합의 정의에 따라 제안된 구조 ((a) Steiner, T.; Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **1998**, 891-892. (b) Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76)에 의하면, H···A 거리는 3.0 Å미만이어야 하며 D-H···A 각은 110°보다 커야 한다 (여기서, D와 A는 각각 수소결합의 공여체와 수용체를 나타낸다). 하기 표 1에는 화합물 1-$H_2PO_4^-$ 착화합물과 화합물 1-Cl^- 착화합물의 결합길이와 결합각에 대한 세부 데이터를 나타내었다.

표 1

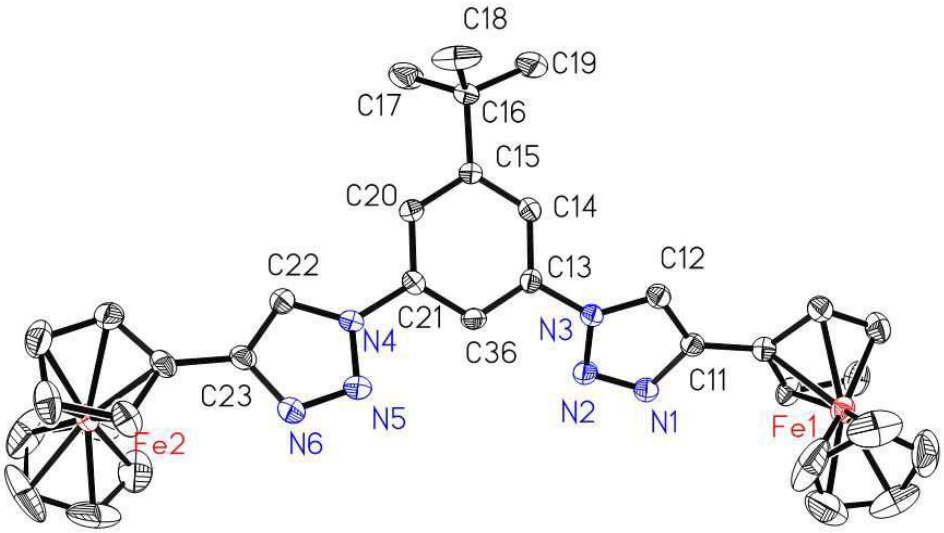
[0054]

System	Bond	Distance (Å)	Corresponding angle	Magnitude of the angle (in degrees)	Remarks (H-bond ?)
1-$H_2PO_4^-$	Ha-O2	2.12	C2-Ha-O2	162.55	yes
	Ha-O2	2.14	C4-Ha-O2	162.43	yes
	Hb-O2	2.0	C3-Hb-O2	174.66	yes
	Hc-O1	2.49	C1-Hc-O1	149.83	yes
	Hc-O3	2.49	C5-Hc-O3	172.38	yes
1-Cl^-	Ha-Cl	2.43	C2-Ha-Cl	166.12	yes
	Ha-Cl	2.43	C4-Ha-Cl	166.16	yes
	Hb-Cl	2.55	C3-Hb-Cl	179.70	yes
	Hc-Cl	3.56	C1-Hc-Cl	135.81	no
	Hc-Cl	3.56	C5-Hc-Cl	135.87	no

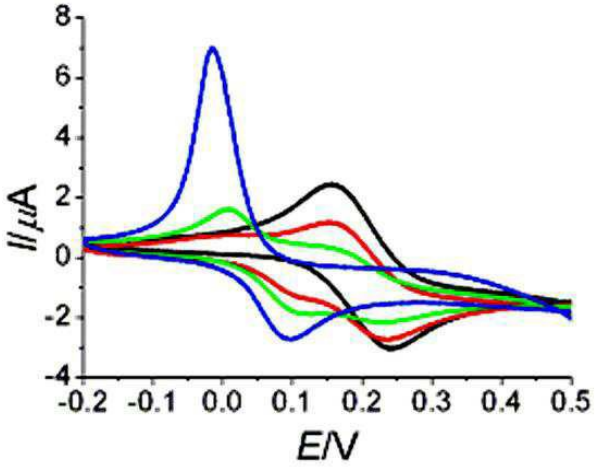
[0055] 상기 표 1을 참조하면, 화합물 1-$H_2PO_4^-$ 착화합물의 모든 표시된 양성자 (H_a, H_b 및 H_c)가 $H_2PO_4^-$와의 수소결합에 참여한다. H_c를 제외한 화합물 1-Cl^- 착화합물의 다른 양성자들 (H_a 및 H_b)은 Cl^- 이온과 수소결합을 한다. 화합물 1-Cl^- 착화합물에서 H_c 양성자와 Cl^- 이온 사이의 거리는 ~3.56 Å으로서, 화합물 1-$H_2PO_4^-$ 착화합물에서 H_c와 $H_2PO_4^-$ 산소 (O_1 및 O_3) 사이의 거리(~2.49 Å)에 비해 다소 크다. ^{1}H NMR 적정결과와 일치하는 이러한 계산결과로부터, $H_2PO_4^-$가 Cl^-에 비해 페로센기의 사이클로펜타다이에닐 α양성자 (H_c)와 더 강하게 결합한다는 결합모델이 도출된다. 결과적으로, $H_2PO_4^-$로부터 화합물 1의 페로센기로의 전자 공여가 효과적으로 일어나며, 이로 인해 순환 전압전류법 및 펄스차이 전압전류법에서 음극 쪽으로의 이동이 관찰되는 것이다. 반면, Cl^-는 화합물 1에 의해 전기화학적으로 검출되지 않았다.

도면

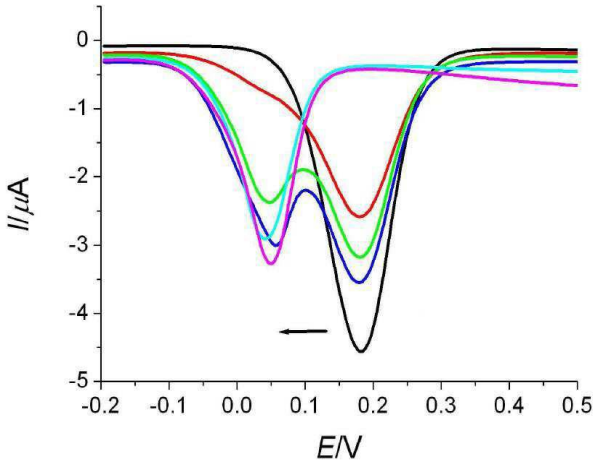
도면1


C18
C19
C17
C16
C15
C20
C14
C22
C13
C12
C21
N4
N3
C36
C23
N5
N2
C11
N6
N1
Fe2
Fe1

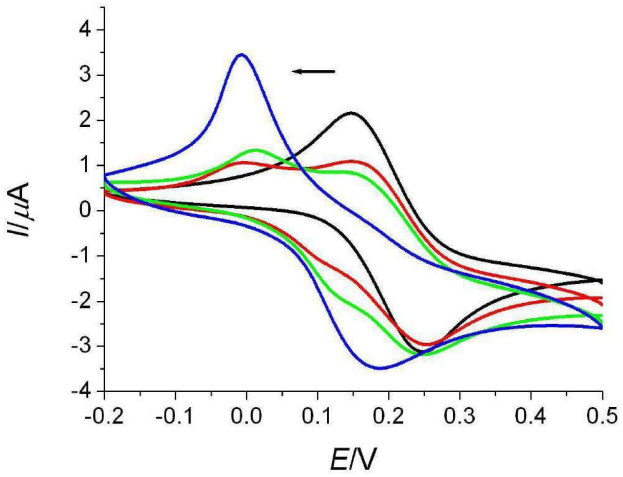
도면2a


8
6
4
2
0
-2
-4
I/μA
-0.2
-0.1
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
E/V

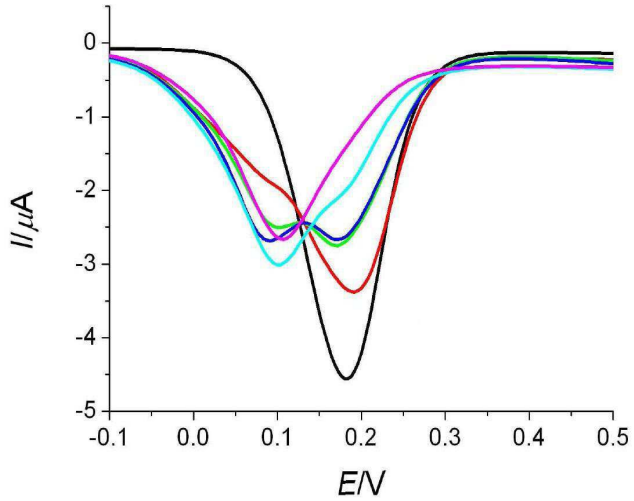
도면2b



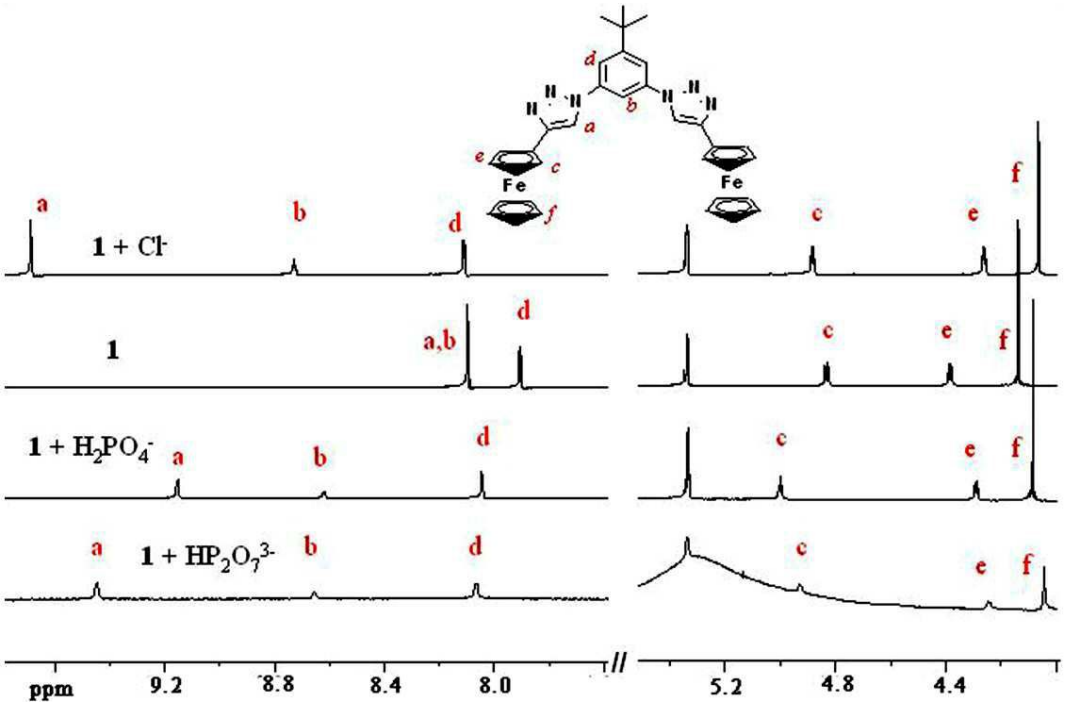
도면3a



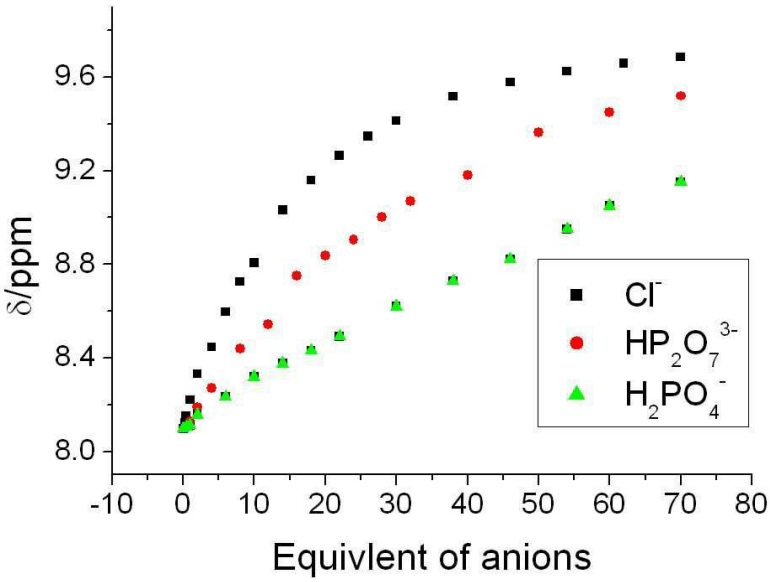
도면3b



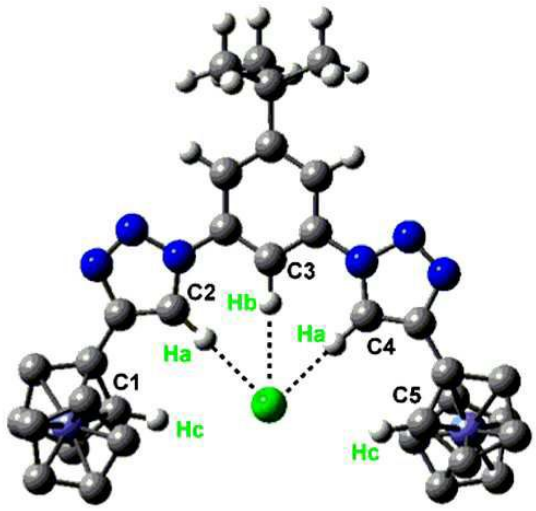
도면4


a
b
d
1 + Cl-
1
a,b
1 + H2PO4-
1 + HP2O7 3-
c
e
f
Fe
ppm
9.2
8.8
8.4
8.0
5.2
4.8
4.4

도면5


δ/ppm
9.6
9.2
8.8
8.4
8.0
-10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Equivlent of anions
Cl-
HP2O7 3-
H2PO4 -

도면6a



도면6b

